

Reactor unit for a catalytic chemical reaction, especially for a catalyzing methanol reformer

Patent Number: US6180081
 Publication date: 2001-01-30
 Inventor(s): WIELAND STEFFEN (DE); POSCHMANN THOMAS (DE)
 Applicant(s): XCELLSIS GMBH (US)
 Requested Patent: EP0945174, B1
 Application Number: US19990275798 19990325
 Priority Number (s): DE19981013053 19980325
 IPC Classification: C01B3/02; C01B3/24; C01B3/26; B01J8/04; B01J35/02
 EC Classification: B01J19/24D; B01J19/24D4; B01J19/24P; B01J19/24R2; C01B3/32B; C01B3/38; C01B3/50B; H01M8/06B2C; B01J8/00L4; B01J12/00P
 Equivalents: DE19813053

Abstract

A reactor unit includes a monolithic block with several parallel reaction chamber lengthwise channels into which a reaction starting product can flow, which contain a suitable reaction catalyst material, and which are delimited externally by membrane walls for the selective separation of a desired reaction component from the reaction end product. A catalytic burner is accommodated in at least some of the lengthwise channels

Data supplied from the esp@cenet database - I2

Description

BACKGROUND AND SUMMARY OF THE INVENTION

This application claims the priority of German Patent Application No. 198 13 053.8, filed Mar. 25, 1998, the disclosure of which is expressly incorporated by reference herein.

The present invention is directed to a reactor unit.

Reactor units for catalytic chemical conversion of a gaseous or liquid reaction starting product into a reaction end product that contains a gaseous or liquid reaction component, which is selectively separable by membrane diffusion, are used, for example, for steam reforming of methanol. In steam reformation of methanol, the reaction end product is a hydrogen-rich mixture containing a certain proportion of carbon monoxide. The use of such reactor units in mobile applications (e.g., in fuel cell powered motor vehicles) in order to obtain the hydrogen required for the fuel cells from liquid methanol carried on board is known.

Since carbon monoxide has a harmful influence on the fuel cells, the reaction end product requires suitable chemical treatment. One known possibility is the selective separation of the hydrogen by membrane diffusion. For mobile applications, particularly automotive engineering, it is desirable for reasons of space and dynamics for the reactor to be compact and easy to construct with as few components as possible, thereby minimizing regulation and control units and at the same time aiming for high efficiency.

U.S. Pat. No. 4,981,676 discloses a reactor unit for steam reforming of a hydrocarbon, in particular methane, containing a tubular reaction chamber filled with a suitable catalyst pellet charge. The reaction chamber is delimited

externally by a metal wall that is externally heatable by a burner supplied with a fuel/air-gas mixture, which is burned in an open flame. The heat generated by the burner can be used to heat the system rapidly or to maintain a suitable elevated reaction temperature in the case of endothermic chemical reactions. On the inside, the reaction chamber is composed of a tube acting as a hydrogen separating membrane with a corresponding porous ceramic tube wall.

Reforming reactor units have been proposed in which, in addition to a hydrogen separating membrane, a burner designed to carry out catalytic combustion is integrated with the reaction chamber itself into a single unit. See, for example, German Patent Application 197 57 506; U.S. patent application Ser. No. 09/210,894 filed Dec. 16, 1998.

U.S. Pat. No. 5,451,386 discloses a reactor unit containing a membrane tube with a selectively hydrogen-permeable wall. The interior of the tube forms the reaction chamber, which contains suitable catalyst particles in order to obtain hydrogen by catalytic decomposition of ammonia or hydrogen sulfide, for example.

Membranes for separating a desired reaction component from a mixture of substances containing this component, particularly for separating hydrogen from a mixture containing hydrogen, are already used in various designs and consist of various materials. One known design is the monolithic block with several parallel lengthwise channels delimited by porous membrane walls that are selectively permeable for the desired reaction components. The mixture from which the desired reaction components are to be separated is conducted through the interior lengthwise channels. Membrane blocks of this type are used, for example, for filtration or separation purposes or used in catalytic chemical reactions. In catalytic chemical reactions, the catalyst material can be added to the block material. See EP 0 442 410 A1, U.S. Pat. No. 5,409,609, and German Patent 691 07 096 T2. German Patent 691 07 096 T2 teaches the use of the membrane device described therein as a reactor unit.

European patent document EP 0 450 872 A1, incorporated by reference herein in its entirety, describes a reactor unit for conducting an endothermic catalytic reaction of a gaseous or liquid reaction starting product into a reaction end product. The reactor unit contains a cylindrical reaction chamber traversed by one or more ceramic burner tubes extending in the lengthwise direction of the cylinder and at a distance from one another. A fuel inlet tube is inserted coaxially into each burner tube.

The object of the present invention is to provide a reactor unit that is relatively compact and easy to build, and has high conversion efficiency.

The reactor unit according to the present invention achieves this object. The reactor unit contains a monolithic block with several parallel lengthwise channels in the reaction chamber, into which the reaction starting product can flow and which contain a suitable reaction catalyst material. The channels are delimited externally by walls that are membranes for the selective separation of the desired reaction components from the reaction end product. At least some of these lengthwise channels each have their own catalytic burner (1) to generate, by a flameless catalytic combustion process, heat for rapid heating of the reaction chamber formed by the lengthwise channels; and/or (2) to maintain a sufficiently high reaction temperature to carry out the desired catalytic chemical reaction in the reaction chamber, particularly for an endothermic reaction.

Integration of both a separating membrane and a catalytic burner into a monolithic block that forms the reaction chamber with its lengthwise channels makes possible a particularly compact design of the reactor unit with a given efficiency. The block can be made low in weight and relatively inexpensively, for example, as an extruded profile. The compact design is favorable for rapid dynamic behavior of the reactor unit under varying load conditions, such as occur in mobile applications in motor vehicles. The reactor unit can thus be used in particular to obtain hydrogen by steam reforming of methanol in fuel cell powered motor vehicles.

In an embodiment of the present invention, each catalytic burner has a burner tube inside its reaction chamber lengthwise channel. The burner tube has a suitable burner catalyst material inside for catalytic combustion of a fuel fed into the interior of the burner tube. In a further embodiment of this reactor unit, the burner catalyst material is applied to the inside of the burner tube as a coating.

In another embodiment of the reactor unit according to the present invention, the block walls functioning as separating membranes are made of a porous carrier material provided with a separation-active coating. The separation-active coating contains one or more finely porous separation-selective plastic and/or ceramic layers and/or a metal layer made of a separation-selective metal material. The block walls so made have high selectivity for separation of the desired reaction components (e.g., hydrogen) from a reaction end product containing hydrogen.

In another embodiment according to the present invention, it collecting channels running transversely are formed in the

block, through which channels the reaction components that diffuse selectively through the membrane walls of the block can be removed separately from the remaining components of the reaction end product.

Other objects, advantages and novel features of the present invention will become apparent from the following detailed description of the invention when considered in conjunction with the accompanying drawings.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

FIG. 1 is a cross-sectional view of a monolithic block reactor unit for steam reforming of methanol;

FIG. 2 is a schematic perspective view of the block of FIG. 1; and

FIG. 3 is a lengthwise sectional view of an end region of the reactor unit of FIG. 1 taken along line III--III in FIG. 1.

DETAILED DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

The reactor unit shown in FIGS. 1 to 3 is designed for steam reforming of methanol, for example, for mobile applications in a fuel cell powered motor vehicle, in order to obtain the hydrogen required for the fuel cells from liquid methanol carried on board. The reactor unit, which has a compact design, contains a monolithic block 1 with seven parallel reaction chamber lengthwise channels 2, delimited externally by block walls 3 that are hexagonal and honeycomb-shaped in cross section. The seven lengthwise channels 2 have side walls that abut one another in continuous honeycomb fashion (i.e., a central lengthwise channel is surrounded by the other six lengthwise channels with the same angular spacing). Block 1 can be mass-produced on a large scale as an extruded profile and can be made low in weight.

A burner tube 4 is accommodated coaxially inside each reaction chamber lengthwise channel 2. The tube is provided internally with a coating 5 made of a suitable burner catalyst material and thus forms a catalytic burner for the reaction chamber lengthwise channel 2. The reaction chamber itself, in which the methanol reforming reaction takes place, is composed of the seven parallel annular chambers 6 between the respective burner tubes 4 and walls 3 of the associated reaction chamber lengthwise channels 2. Each of these reaction chambers 6 is filled with a suitable catalyst material (e.g., a Cu/ZnO/Al₂O₃ material), which can be made in the form of a pellet charge or a corresponding catalyst foam body. Alternatively, the reforming catalyst material can be applied to the insides of walls 3 as a layer or a porous liner.

Monolithic block 1 is made as a porous block. Walls 3 of reaction chamber lengthwise channels 2 consist of a porous material, such as sintered ceramic, glass, metal foam, carbon, or plastic in the porous form. Internally, porous walls 3 are provided with a separation-active coating 10 made of one or more finely porous plastic and/or ceramic layers, chosen such that walls 3 are hydrogen-permeable overall and have high separation selectivity for hydrogen. Alternatively or additionally, a metal layer can be provided for the selectively hydrogen separation-active coating 10, which is preferably formed of one or more metals in the IVb, Vb, and VIII groups or is an alloy thereof. Porous walls 3 thus function as membranes for effective and highly selective separation of the hydrogen from the hydrogen-rich reaction end product of methanol reforming.

As shown schematically in FIG. 2, cross channels 7 are accommodated in block 1 in the vicinity of porous walls 3 in such fashion that they do not connect with the annular chambers 6 of reaction chamber lengthwise channels 2 forming the reaction chamber. Thus, the hydrogen formed in the reaction chamber (i.e., in annular chambers 6) can be separated by the porous walls 3 that act as separating membranes in a highly pure form from the remaining components of the reaction end product of the methanol reforming reaction and carried out of block 1 through cross channels 7.

As can be seen in FIG. 1, block 1 is placed in a gastight pressure container 9 of the reactor unit leaving a hydrogen collecting chamber 8. The hydrogen that flows out of block 1 through cross channels 7 thus collects in collecting chamber 8 and can be removed from the reactor unit from the collecting chamber and supplied, for example, to the fuel cells of a fuel cell powered vehicle.

In operation of the reactor unit, the starting reaction mixture (i.e., a hydrogen/methanol mixture) is fed through annular chambers 6 filled with reforming catalyst, where the reforming reaction takes place, by which a hydrogen-rich reformate gas is produced as the reaction end product. Since this is an endothermic reaction, which can take place effectively only in a temperature range higher than room temperature, annular chambers 6 are continuously supplied with sufficient heat. Suitable reaction temperatures are, for example, in the range between 150 DEG C. and 650 DEG

C. For this purpose, the catalytic burners are operated while a suitable fuel, for example the exhaust gases from an associated fuel cell system or a portion of the hydrogen formed by methanol reforming, is conducted into burner tubes 4 where it undergoes flameless catalytic combustion under the influence of burner catalyst layer 5. Burner tubes 4 give off the heat generated externally to the respective surrounding annular reaction chamber 6. It should be understood that for this purpose burner tubes 4 are made from a material that is a good heat conductor.

If necessary, each time the reactor unit is started, the combustion process is initially activated in the catalytic burner only in order to heat annular reaction chambers 6 rapidly to the temperature suitable for methanol reforming, before the steam/methanol mixture is conducted into annular reaction chambers 6 and the reforming reaction is started.

FIG. 3 shows a section of the end region of the reactor unit on the in-flow side in lengthwise cross section. As can be seen from this figure, burner tubes 4 are fitted into associated openings in a first cover plate 11, while block 1 with porous walls 3 and reforming catalytic charges in annular reaction chambers 6 remains at a certain distance from this first cover plate 11. Because of this, a reaction starting product distribution chamber 12 is formed between them, to which the steam/methanol mixture 13 to be reformed is conducted, where it is uniformly distributed into the various parallel annular reaction chambers 6. A second cover plate 14 is disposed on the side of first cover plate 11 that faces away from the block and at a certain distance from said plate in such a way that a fuel distribution chamber 15 is formed between the two cover plates 11 and 14, and burner tube 4 terminates in this chamber. The fuel 16 to be burned catalytically is fed from the outside into this fuel distribution chamber 15 and proceeds therefrom to parallel burner tubes 4. An analogous connection diagram is chosen for the end region of the reactor unit on the outlet side, which does not need to be illustrated or explained in greater detail.

It must be understood that, in addition to the example shown, other designs of the reactor unit according to the present invention with the advantages referred to are possible. Thus, the reactor unit according to the present invention can be composed of several monolithic blocks as needed, and the block in question can contain any desired number of parallel reaction chamber lengthwise channels. Alternatively to the hexagonal cross-sectional shape depicted, the reaction chamber lengthwise channels may have any other cross-sectional shape, for example they may be round or rectangular. Also, the reactor unit according to the present invention can be employed not only for methanol reforming but also, using the catalyst material suitable for the particular application, for any other catalytic chemical reactions in which a gaseous or liquid starting reaction product is converted into a reaction end product that contains a gaseous or liquid component selectively separable by membrane diffusion and useful for heating.

The foregoing disclosure has been set forth merely to illustrate the invention and is not intended to be limiting. Since modifications of the disclosed embodiments incorporating the spirit and substance of the invention may occur to persons skilled in the art, the invention should be construed to include everything within the scope of the appended claims and equivalents thereof.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

Claims

What is claimed is:

1. A reactor unit for catalytic chemical conversion of a gaseous or liquid reaction starting product into a reaction end product that contains a gaseous or liquid reaction component, said reactor unit comprising a monolithic block, said monolithic block comprising:
a plurality of parallel reaction chamber channels containing a catalyst material and having an outer wall comprising a membrane for selectively separating the gaseous or liquid reaction component; and
at least one reaction chamber channel containing a catalytic burner.
2. A reactor unit according to claim 1, wherein the catalytic burner comprises:
a burner tube located parallel inside the at least one reaction chamber channel into which a fuel to be burned catalytically can flow; and
a burner catalyst material inside the burner tube.
3. A reactor unit according to claim 2, wherein the burner catalyst material is an internal coating of the burner tube.
4. A reactor unit according to claim 1, wherein the membrane wall comprises a porous carrier material having a separation-active coating.

5. A reactor unit according to claim 4, wherein the separation-active coating comprises one or more layers of a porous material selected from the group consisting of plastic, ceramic, metal, and combinations thereof.
6. A reactor unit according to claim 1, further comprising a plurality of collecting channels traversing the monolithic block for removing the reaction component which selectively diffuses through the membrane wall.
7. A reactor unit according to claim 1, wherein the catalytic chemical conversion comprises steam reformation of methanol.
8. A reactor unit according to claim 1, wherein the reaction component is hydrogen.
9. A method for separating a reaction component from a reaction end product, comprising:
feeding a gaseous or liquid reaction starting product to a reactor unit according to claim 1;
catalytically converting the reaction starting product to a reaction end product that contains a gaseous or liquid reaction component; and
separating the reaction component from the reaction end product by membrane diffusion.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) EP 0 945 174 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
29.09.1999 Patentblatt 1999/39

(51) Int. Cl.⁶: B01J 19/24, C01B 3/32,
C01B 3/50, H01M 8/06

(21) Anmeldenummer: 99104522.0

(22) Anmeldetag: 06.03.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstattungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(72) Erfinder:
• Poschmann, Thomas
89073 Ulm (DE)
• Wieland, Steffen
70180 Stuttgart (DE)

(30) Priorität: 25.03.1998 DE 19813053

(74) Vertreter:
Brückner, Ingo, Dipl.-Ing. et al
DaimlerChrysler AG,
Intellectual Property Management,
FTP - C 106
70546 Stuttgart (DE)

(71) Anmelder:
DBB Fuel Cell Engines Gesellschaft mit
beschränkter Haftung
73230 Kirchheim/Teck-Nabern (DE)

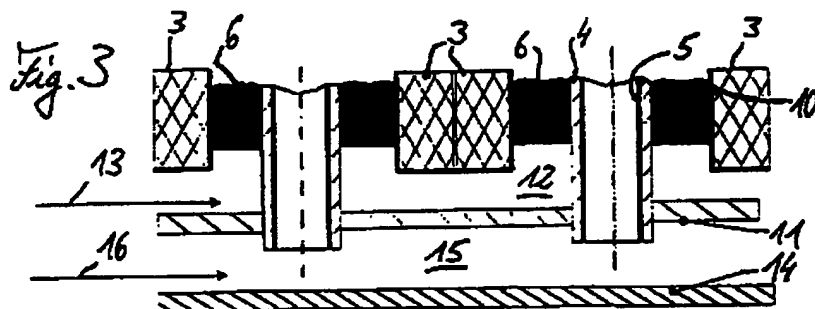
(54) Reaktoreinheit für eine katalytische chemische Reaktion, insbesondere zur katalytischen Methanolreformierung

(57) Die Erfindung bezieht sich auf eine Reaktoreinheit zur katalytischen chemischen Umsetzung eines gasförmigen oder flüssigen Reaktionsausgangsprodukts in ein Reaktionsendprodukt, das eine gasförmige oder flüssige, mittels Membrandiffusion selektiv abtrennbare Reaktionskomponente enthält, insbesondere zur Wasserdampfreformierung von Methanol.

Erfindungsgemäß beinhaltet die Reaktoreinheit einen monolithischen Trägerblock (1) mit mehreren parallelen Reaktionsraum-Längskanälen (2), in die das Reaktionsausgangsprodukt einströmbar ist und die ein geeignetes Reaktionskatalysatormaterial beinhalten

und nach außen von als Membranen zur selektiven Abtrennung der gewünschten Reaktionskomponente vom restlichen Reaktionsendprodukt fungierenden Wandungen begrenzt sind, wobei in wenigstens einen Teil der Längskanäle eine jeweilige katalytische Brenneinrichtung (4,5) eingebracht ist.

Verwendung z.B. als mobile Reaktoreinheit zur Methanolreformierung in brennstoffzellenbetriebenen Kraftfahrzeugen zwecks Wasserstoffgewinnung aus flüssig mitgeführtem Methanol.



EP 0 945 174 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf eine Reaktoreinheit nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

[0002] Reaktoreinheiten zur katalytischen chemischen Umsetzung eines gasförmigen oder flüssigen Reaktionsausgangsproduktes in ein Reaktionsendprodukt, das eine gasförmige oder flüssige, mittels Membrandiffusion selektiv abtrennbare Reaktionskomponente enthält, sind beispielsweise zur Wasserdampfreformierung von Methanol in Gebrauch. Bei dieser Reaktion entsteht als Reaktionsendprodukt ein Wasserstoffreiches Gemisch, das einen gewissen Anteil Kohlenmonoxid enthält. Es ist bekannt, solche Reaktoreinheiten mobil in brennstoffzellenbetriebenen Kraftfahrzeugen einzusetzen, um den für die Brennstoffzellen benötigten Wasserstoff aus flüssig mitgeführtem Methanol zu gewinnen. Da Kohlenmonoxid einen schädigenden Einfluß auf die Brennstoffzellen hat, bedarf das Reaktionsendprodukt einer entsprechenden Behandlung, wofür als eine Möglichkeit die selektive Abtrennung des Wasserstoffs mittels Membrandiffusion bekannt ist. Besonders für diesen mobilen Einsatzfall in der Fahrzeugtechnik ist es aus Dynamik- und Platzgründen wünschenswert, den Reaktor möglichst kompakt und leicht mit wenig Bauteilen bauen zu können, wobei möglichst wenig Regelungs- und Steuereinheiten zum Einsatz kommen sollen und gleichzeitig ein hoher Wirkungsgrad angestrebt wird.

[0003] In der Patentschrift US 4.981.676 ist eine Reaktoreinheit offenbart, die zur Wasserdampfreformierung eines Kohlenwasserstoffs, insbesondere von Methan, dient und einen zylinderringförmigen Reaktionsraum beinhaltet, der mit einer geeigneten Katalysatorpelletschüttung befüllt ist. Nach außen ist der Reaktionsraum von einer metallischen Wand begrenzt, die durch eine Brenneinrichtung von außen beheizbar ist, mit welcher ein zugeführtes Brennstoff/Luft-Gasgemisch mit offener Flamme verbrannt wird. Die von der Brenneinrichtung erzeugbare Wärme kann zum raschen Aufheizen des Systems bzw. zur Aufrechterhaltung einer geeigneten erhöhten Reaktionstemperatur im Fall von endotherm verlaufenden chemischen Reaktionen genutzt werden. Nach innen ist der Reaktionsraum von einem als Wasserstoffabtrennmembran wirkenden Rohr mit entsprechend poröser, keramischer Rohrwand gebildet.

[0004] Es sind auch bereits Reformierungsreaktoreinheiten vorgeschlagen worden, bei denen neben einer Wasserstoffabtrennmembran eine zur Durchführung einer katalytischen Verbrennung ausgelegte Brenneinrichtung zusammen mit dem eigentlichen Reaktionsraum in eine Baueinheit integriert ist, siehe z.B. die deutsche Patentanmeldung 197 57 506 der Anmelderin.

[0005] Aus der Patentschrift US 5.451.386 ist eine Reaktoreinheit bekannt, die ein Membranrohr mit selektiv wasserstoffdurchlässiger Wandung beinhaltet, des-

sen Inneres den Reaktionsraum bildet, der geeignete Katalysatorpartikel beinhaltet, um Wasserstoff beispielsweise durch katalytische Zersetzung von Ammoniak oder Schwefelwasserstoff zu gewinnen.

[0006] Membranen zur Abtrennung einer gewünschten Reaktionskomponente aus einem diese Komponente enthaltenden Stoffgemisch, insbesondere auch von Wasserstoff aus einem wasserstoffhaltigen Gemisch, sind in unterschiedlichen Bauarten und aus unterschiedlichen Materialien bestehend im Einsatz. Eine bekannte Bauform sind monolithische Trägerblöcke mit mehreren parallelen Längskanälen, die von porösen Membranwandungen begrenzt sind, welche für die gewünschte Reaktionskomponente selektiv durchlässig sind. Das Gemisch, von dem die gewünschte Reaktionskomponente abgetrennt werden soll, wird durch das Innere der Längskanäle hindurchgeleitet. Membran-Trägerblöcke dieser Art werden z.B. für Filtrations- oder Separationszwecke oder bei katalytischen chemischen Reaktionen eingesetzt, wobei in letzterem Fall das zugehörige Katalysatormaterial in das Trägerblockmaterial eingeblendet sein kann, siehe die Offenlegungsschrift EP 0 154 295 A1 sowie die Patentschriften US 5.409.609 und DE 691 07 096 T2, wobei sich aus letzterer die Verwendung der dort beschriebenen Membranvorrichtung als eine gattungsgemäße Reaktoreinheit entnehmen läßt.

[0007] In der Offenlegungsschrift EP 0 450 872 A1 ist eine Reaktoreinheit zur Durchführung einer endothermen katalytischen Reaktion eines gasförmigen oder flüssigen Reaktionsausgangsproduktes in ein Reaktionsendprodukt beschrieben, die einen zylindrischen Reaktionsraum beinhaltet, der von einem oder mehreren, voneinander beabstandeten, sich in Zylinderlängsrichtung erstreckenden keramischen Brennerrohren durchzogen wird. In jedes Brennerrohr ist koaxial ein Brennstoffzufuhrrohr eingefügt. Der über dieses Brennstoffzufuhrrohr zugeführte Brennstoff wird im Verbrennungsrohr

[0008] Der Erfindung liegt als technisches Problem die Bereitstellung einer Reaktoreinheit der eingangs genannten Art zugrunde, die sich relativ kompakt und leicht bauen läßt und einen hohen Umsatzwirkungsgrad ermöglicht.

[0009] Die Erfindung löst dieses Problem durch die Bereitstellung einer Reaktoreinheit mit den Merkmalen des Anspruchs 1. Diese Reaktoreinheit beinhaltet einen monolithischen Trägerblock mit mehreren parallelen Reaktionsraum-Längskanälen, in die das Reaktionsausgangsprodukt einströmbar ist und die ein geeignetes Reaktionskatalysatormaterial beinhalten und nach außen von Wandungen begrenzt sind, die als Membranen zur selektiven Abtrennung der gewünschten Reaktionskomponente vom restlichen Reaktionsendprodukt fungieren. In wenigstens einen Teil dieser Längskanäle ist eine jeweilige katalytische Brenneinrichtung eingebracht, um durch einen flammenlosen katalytischen Verbrennungsvorgang Wärme zum raschen Aufheizen

des von den Längskanälen gebildeten Reaktionsraums und/oder zur Aufrechterhaltung einer zur Durchführung der gewünschten katalytischen chemischen Reaktion im Reaktionsraum ausreichend hohen Reaktionstemperatur erzeugen zu können, insbesondere für den Fall einer endothermen Reaktion.

[0010] Die Integration sowohl einer Abtrennmembran als auch einer katalytischen Brenneinrichtung in einen mit seinen Längskanälen den Reaktionsraum bildenden, monolithischen Trägerblock ermöglicht bei gegebenem Leistungsvermögen einen besonders kompakten Aufbau der Reaktoreinheit. Der Trägerblock läßt sich mit geringem Gewicht und relativ geringem Aufwand z.B. als Strangpreßprofil fertigen. Der kompakte Aufbau ist günstig für ein rasches dynamisches Verhalten der Reaktoreinheit bei schwankenden Lastbedingungen, wie sie beim mobilen Einsatz in Kraftfahrzeugen vorliegen. Die Reaktoreinheit läßt sich dadurch insbesondere zur Gewinnung von Wasserstoff durch Wasserdampfreformierung von Methanol in brennstoffzellenbetriebenen Kraftfahrzeugen einsetzen.

[0011] Bei einer nach Anspruch 2 weitergebildeten Reaktoreinheit beinhaltet die jeweilige katalytische Brenneinrichtung ein Brennerrohr im Inneren des zugehörigen Reaktionsraum-Längskanals. Dem Brennerrohr ist Innenseitig ein geeignetes Brennerkatalysatormaterial für die katalytische Verbrennung eines Brennstoffs zugeordnet, der in das Innere des Brennerrohrs eingebracht wird. In weiterer Ausgestaltung dieser Reaktoreinheit ist das Brennerkatalysatormaterial gemäß Anspruch 3 als Innenseitige Beschichtung des Brennerrohrs eingebracht.

[0012] Bei einer nach Anspruch 4 weitergebildeten Reaktoreinheit bestehen die als Abtrennmembranen fungierenden Trägerblockwandungen aus einem porösen Trägermaterial, das mit einer abtrennaktiven Beschichtung versehen ist. Letztere beinhaltet eine oder mehrere, feinporöse, abtrennselaktive Kunststoff- und/oder Keramikschichtlagen und/oder eine metallische Schicht aus einem abtrennselaktiven Metallmaterial. Die so realisierten Trägerblockwandungen besitzen eine hohe Selektivität für die Abtrennung der gewünschten Reaktionskomponente, z.B. von Wasserstoff aus einem wasserstoffhaltigen Reaktionsendprodukt.

[0013] Bei einer nach Anspruch 5 weitergebildeten Reaktoreinheit sind in den Trägerblock querverlaufende Sammelkanäle eingebracht, über welche die selektiv durch die Trägerblock-Membranwandungen hindurchdiffundierende Reaktionskomponente getrennt von den übrigen Bestandteilen des Reaktionsendprodukts abgeführt werden kann.

[0014] Eine vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung ist in der Zeichnung dargestellt und wird nachfolgend beschrieben. Hierbei zeigen:

Fig. 1 eine Querschnittsansicht durch eine Reaktoreinheit zur Wasserdampfreformierung von

Methanol mit einem monolithischen Trägerblock,

Fig. 2 eine schematische Perspektivansicht des Trägerblocks von Fig. 1 und

Fig. 3 eine Längsschnittansicht eines Stirnendbereichs der Reaktoreinheit von Fig. 1 entlang der Linie III-III von Fig. 1.

[0015] Die in den Figuren 1 bis 3 gezeigte Reaktoreinheit ist zur Wasserdampfreformierung von Methanol ausgelegt, beispielsweise für den mobilen Einsatz in einem brennstoffzellenbetriebenen Kraftfahrzeug, um dadurch den für die Brennstoffzellen benötigten Wasserstoff aus flüssig mitgeführtem Methanol zu gewinnen. Die kompakt gebaute Reaktoreinheit beinhaltet einen monolithischen Trägerblock 1 mit sieben parallelen Reaktionsraum-Längskanälen 2, die nach außen von im Querschnitt sechseckigen, wabenförmigen Trägerblockwandungen 3 begrenzt sind. Die sieben Längskanäle 2 liegen wabenförmig lückenlos mit ihren Seitenwandungen aneinander, d.h. ein mittlerer Längskanal ist mit gleichem Winkelabstand von den übrigen sechs Längskanälen umgeben. Der Trägerblock 1 kann im großtechnischen Maßstab als Strangpreßprofil gefertigt werden und läßt sich mit geringem Gewicht herstellen.

[0016] In das Innere jedes Reaktionsraum-Längskanals 2 ist coaxial ein Brennerrohr 4 eingebracht, das Innenseitig mit einer Beschichtung 5 aus einem geeigneten Brennerkatalysatormaterial versehen ist und dadurch eine katalytische Brenneinrichtung für den jeweiligen Reaktionsraum-Längskanal 2 bildet. Der eigentliche Reaktionsraum, in welchem die Methanolreformierungsreaktion abläuft, setzt sich aus den sieben parallelen Ringräumen 6 zwischen dem jeweiligen Brennerrohr 4 und der Wandung 3 des zugehörigen Reaktionsraum-Längskanals 2 zusammen. Jeder dieser Reaktionsteilräume 6 ist mit einem geeigneten Katalysatormaterial befüllt, z.B. einem $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ -Material, was in Form einer Pelletschüttung oder eines entsprechenden Katalysatorschaumkörpers realisiert sein kann. Alternativ kann das Reformierungskatalysatormaterial auch als Schicht oder Poreneinlagerung an der Innenseite der Wandungen 3 eingebracht sein.

[0017] Der monolithische Trägerblock 1 ist als poröser Block realisiert, d.h. die Wandungen 3 der Reaktionsraum-Längskanäle 2 bestehen aus einem porösen Material, z.B. aus gesinterter Keramik, Glas, Metallschaum, Kohle oder Kunststoff in poröser Form. Innenseitig sind die porösen Wandungen 3 mit einer abtrennaktiven Beschichtung 10 aus einer oder mehreren feinporösen Kunststoff- und/oder Keramiklagen versehen, die so gewählt sind, daß die Wandungen 3 insgesamt wasserstoffdurchlässig sind und dabei eine hohe Abtrennselaktivität für Wasserstoff besitzen. Alternativ oder zusätzlich kann eine metallische Schichtlage

für die selektiv wasserstoffabtrennaktive Beschichtung 10 vorgesehen sein, die vorzugsweise von einem oder mehreren Metallen der Gruppen IVb, Vb und VIII oder einer Legierung derselben gebildet ist. Die porösen Wandungen 3 fungieren dadurch als Membranen zur effektiven und hochselektiven Abtrennung des Wasserstoffs aus dem wasserstoffreichen Reaktionsendprodukt der Methanolreformierung.

[0018] Wie in Fig. 2 schematisch gezeigt, sind in den Trägerblock 1 Querkäle 7 im Bereich der porösen Wandungen 3 derart eingebracht, daß sie nicht mit den reaktionsraumbildenden Ringräumen 6 der Reaktionsraum-Längskanäle 2 in Verbindung stehen. Auf diese Weise kann der im Reaktionsraum, d.h. in den Ringräumen 6, gebildete Wasserstoff über die als Abtrennmembranen wirkenden, porösen Wandungen 3 in hochreiner Form von den restlichen Bestandteilen des Reaktionsendprodukts der Methanolreformierungsreaktion abgetrennt und über die Querkäle 7 aus dem Trägerblock 1 abgeführt werden.

[0019] Wie aus Fig. 1 ersichtlich, ist der Trägerblock 1 unter Belassung eines Wasserstoffsammelraums 8 in einen gasdichten Druckbehälter 9 der Reaktoreinheit eingebracht. Der über die Querkäle 7 aus dem Trägerblock 1 herausströmende Wasserstoff sammelt sich somit im Sammelraum 8 und kann von dort der Reaktoreinheit entnommen und beispielsweise den Brennstoffzellen eines brennstoffzellenbetriebenen Fahrzeugs zugeführt werden.

[0020] Im Betrieb der Reaktoreinheit wird das Reaktionsausgangsgemisch, d.h. ein Wasserdampf/Methanol-Gemisch, durch die reformierungskatalysatorbefüllten Ringräume 6 hindurchgeleitet, wo die Reformierungsreaktion erfolgt, durch die ein wasserstoffreiches Reformatgas als Reaktionsendprodukt entsteht. Da es sich hierbei um eine endotherme Reaktion handelt, die nur in einem gegenüber Raumtemperatur höheren Temperaturbereich effektiv abläuft, wird den Ringräumen 6 ständig ausreichend Wärme zugeführt. Geeignete Reaktionstemperaturen liegen beispielsweise im Bereich zwischen 150°C und 650°C. Hierzu werden die katalytischen Brenneinrichtungen betrieben, indem ein geeigneter Brennstoff, beispielsweise die Abgase aus einem zugeordneten Brennstoffzellensystem oder ein Teil des durch die Methanolreformierung gebildeten Wasserstoffs, in das Innere der Brennerrohre 4 eingeleitet und dort unter der Wirkung der Brennerkatalysatorschicht 5 katalytisch flammenlos verbrannt wird. Die Brennerrohre 4 geben die erzeugte Wärme nach außen an den jeweils angrenzenden Reaktionsringraum 6 ab. Es versteht sich, daß zu diesem Zweck die Brennerrohre 4 aus einem gut wärmeleitfähigen Material gefertigt sind.

[0021] Wenn erforderlich, kann bei einem jeweiligen Start der Reaktoreinheit zunächst allein der Verbrennungsvorgang in den katalytischen Brenneinrichtungen aktiviert werden, um die Reaktionsringräume 6 rasch auf die zur Methanolreformierung geeignete Tem-

peratur aufzuheizen, bevor dann das Wasserdampf/Methanol-Gemisch in die Reaktionsringräume 6 eingeleitet und die Reformierungsreaktion gestartet wird.

5 [0022] Fig. 3 zeigt ausschnittsweise den einströmseitigen Stirnendbereich der Reaktoreinheit im Längsschnitt. Wie daraus ersichtlich, sind die Brennerrohre 4 in zugehörige Öffnungen einer ersten Abdeckplatte 11 eingepaßt, während der Trägerblock 1 mit den porösen Wandungen 3 und den Reformierungskatalysatorfüllungen in den Reaktionsringräumen 6 einen gewissen Abstand zu dieser ersten Abdeckplatte 11 einhält. Dadurch ist dazwischen ein Reaktionsausgangsprodukt-Verteilraum 12 gebildet, dem von außen das zu reformierende Wasserdampf/Methanol-Gemisch 13 zugeführt wird, wo es dann gleichmäßig auf die verschiedenen parallelen Reaktionsringräume 6 verteilt wird. Auf der vom Trägerblock abgewandten Seite der ersten Abdeckplatte 11 ist mit gewissem Abstand zu dieser eine zweite Abdeckplatte 14 derart angeordnet, daß zwischen den beiden Abdeckplatten 11, 14 ein Brennstoff-Verteilraum 15 gebildet ist, in welchen die Brennerrohre 4 münden. Der katalytisch zu verbrennende Brennstoff 10 wird von außen in diesen Brennstoff-Verteilraum 15 eingeleitet und gelangt von dort in die parallelen Brennerrohre 4. Ein analoges Anschlußschema ist für den austrittsseitigen Stirnendbereich der Reaktoreinheit gewählt, was nicht näher gezeigt und erläutert zu werden braucht.

30 [0023] Es versteht sich, daß neben dem gezeigten Beispiel weitere Realisierungen der erfindungsgemäßen Reaktoreinheit mit den genannten Vorteilen möglich sind. So kann die erfindungsgemäße Reaktoreinheit je nach Bedarf auch aus mehreren monolithischen Trägerblöcken aufgebaut sein, und der jeweilige Trägerblock kann jede beliebige Anzahl an parallelen Reaktionsraum-Längskanälen enthalten. Alternativ zur gezeigten sechseckigen Querschnittsform können die Reaktionsraum-Längskanäle von beliebig anderer Querschnittsform sein, z.B. von runder oder rechteckiger Querschnittsform. Des weiteren versteht sich, daß die erfindungsgemäße Reaktoreinheit nicht nur zur Methanolreformierung, sondern unter Benutzung des hierfür jeweils geeigneten Katalysatormaterials zur Durchführung beliebiger anderer katalytischer chemischer Reaktionen verwendbar ist, mit denen ein gasförmiges oder flüssiges Reaktionsausgangsprodukt in ein Reaktionsendprodukt umgesetzt wird, das eine gasförmige oder flüssige, mittels Membrandiffusion selektiv abtrennbare Reaktionskomponente enthält und für die eine Beheizung zweckmäßig ist.

Patentansprüche

- 55 1. Reaktoreinheit zur katalytischen chemischen Umsetzung eines gasförmigen oder flüssigen Reaktionsausgangsproduktes (13) in ein Reaktionsendprodukt, das eine gasförmige oder flüssige,

mittels Membrandiffusion selektiv abtrennbare Reaktionskomponente enthält, insbesondere zur Wasserdampfreformierung von Methanol, mit

- einem monolithischen Trägerblock (1) mit mehreren parallelen Reaktionsraum-Längskanälen (2), in die das Reaktionsausgangsprodukt einströmbar ist und die ein geeignetes Reaktionskatalysatormaterial beinhalten und nach außen von als Membranen zur selektiven Abtrennung der Reaktionskomponente vom restlichen Reaktionsendprodukt fungierenden Wandungen (3) begrenzt sind, dadurch gekennzeichnet, daß
 - in wenigstens einen Teil der Längskanäle eine jeweilige katalytische Brenneinrichtung (4, 5) eingebracht ist.

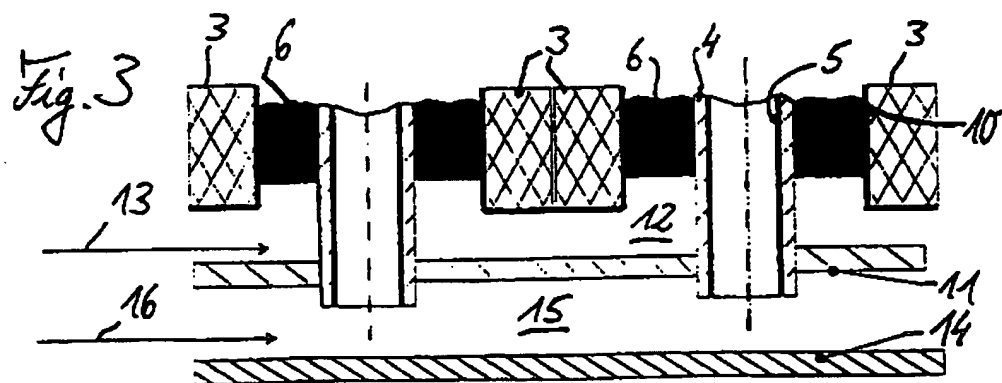
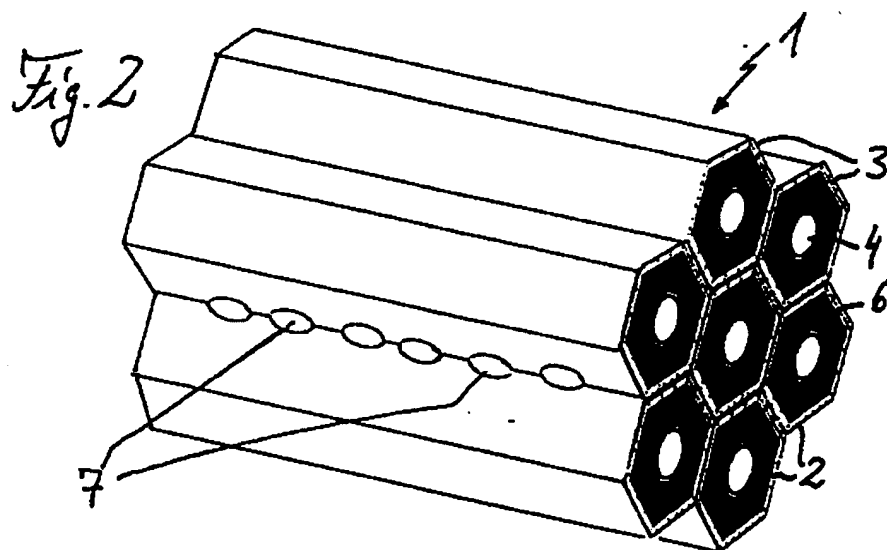
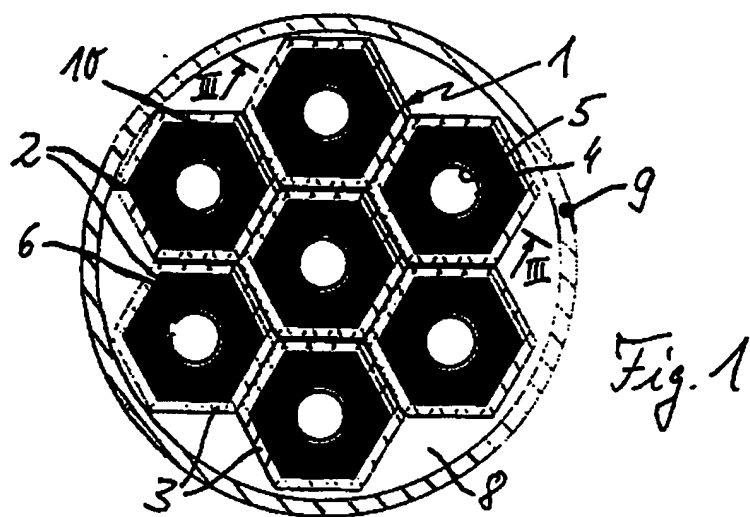
- 2. Reaktoreinheit nach Anspruch 1, weiter dadurch gekennzeichnet, daß
 - die jeweilige katalytische Brenneinrichtung ein parallel im Inneren des zugehörigen Reaktionsraum-Längskanals (2) angeordnetes Brennrohr (4) beinhaltet, in welches ein katalytisch zu verbrennender Brennstoff (16) einströmbar ist und dem Innenseitig ein geeignetes Brennerkatalysatormaterial (5) zugeordnet ist.

- 3. Reaktoreinheit nach Anspruch 2, weiter dadurch gekennzeichnet, daß
 - das Brennerkatalysatormaterial als Innenseitige Beschichtung (5) des jeweiligen Brennerrohres (4) vorliegt.

- 4. Reaktoreinheit nach einem der Ansprüche 1 bis 3, weiter dadurch gekennzeichnet, daß
 - die Membranwandungen (3) des Trägerblocks (1) aus einem porösen Trägermaterial bestehen, das mit einer abtrennaktiven Beschichtung (10) versehen ist, die eine oder mehrere Schichtlagen aus einem feinporösen, abtrennselektiven Kunststoff- und/oder Keramikmaterial und/oder eine metallische Schicht aus einem abtrennselektiven Metallmaterial beinhaltet.

- 5. Reaktoreinheit nach einem der Ansprüche 1 bis 4, weiter dadurch gekennzeichnet, daß
 - In den Trägerblock (1) querverlaufende Sammelkanäle (7) zum Abführen der durch die Membranwandungen (3) selektiv hindurchdiffundierenden Reaktionskomponente eingebracht sind.

55





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 99 10 4522

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	GB 2 283 235 A (ROLLS ROYCE & ASS) 3. Mai 1995 (1995-05-03) * Seite 5, Absatz 5 - Seite 6, Absatz 1 * * Ansprüche 1-24; Abbildungen 2,3 *	1,4,5	B01J19/24 C01B3/32 C01B3/50 H01M8/06
A	US 5 674 301 A (SAKAI OSAMU, TAKAHASHI TOMONORI) 7. Oktober 1997 (1997-10-07) * das ganze Dokument *	1	
A	DE 44 23 587 A (DAIMLER BENZ AG) 11. Januar 1996 (1996-01-11) * Spalte 2, Zeile 38 - Spalte 4, Zeile 51 * Abbildungen 1-3 *	1-5	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 297 (C-0854), 29. Juli 1991 (1991-07-29) & JP 03 109202 A (NGK INSULATORS LTD), 9. Mai 1991 (1991-05-09) * Zusammenfassung *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			B01J C01B H01M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 22. Juli 1999	Prüfer Vlassis, M
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichttechnische Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 (03.02.97) (P04003)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 10 4522

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

22-07-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
GB 2283235	A	03-05-1995	KEINE		
US 5674301	A	07-10-1997	JP	8040703 A	13-02-1996
DE 4423587	A	11-01-1996	KEINE		
JP 03109202	A	09-05-1991	JP	2028332 C	19-03-1996
			JP	7055802 B	14-06-1995

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82